

didn't apply this reference

because don't

know about solvents

don't have translation

L2 ANSWER 32 OF 45 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS

AN 1988:188507 CAPLUS

DN 108:188507

TI Urethane prepolymers as curing agents for coatings

IN Yamakado, Nagahiko

PA Natoco Paint Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 8 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM C08G018-38

CC 42-3 (Coatings, Inks, and Related Products)

FAN. CNT 1

| | PATENT NO. | KIND | DATE | APPLICATION NO. | DATE |
|----|-------------|------|----------|-----------------|----------|
| PI | JP 62250021 | A2 | 19871030 | JP 1986-92966 | 19860422 |
| | JP 07084574 | B4 | 19950913 | | |

PRAI JP 1986-92966 19860422

AB Prepolymers with .gtoreq.2 NCO groups are prep'd. from polyisocyanates and NCO-reactive, hydrolyzable silanes. Heating 1 mol H₂N(CH₂)₃Si(OEt)₃ with 1 mol hexamethylene diisocyanate biuret at 70.degree. for 30 min gave a prepolymer, 100 parts of which was mixed with 100 parts polypropylene polyol (d.p. 3000), coated on a plate, and cured at 110.degree. for 2 h to give a flexible coating with good adhesion to glass and primed steel and resistance to weathering, gasoline, and 0.5N HCl.

ST crosslinking agent coating; isocyanate silyl oligourethane; weather resistance coating crosslinking; chem resistance coating crosslinking; aminosilane urethane prepolymer; silane amino urethane prepolymer; hexamethylene diisocyanate biuret

IT Crosslinking agents

(silylated oligourethanes, for coatings with good adhesion)

IT Coating materials

(chem.- and weather-resistant, crosslinking agents for, silylated oligourethanes as)

IT 114267-51-5 114267-54-8 114267-57-1

RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(coatings, with good adhesion and resistance to chems. and weathering)

IT 114267-49-1P 114267-50-4P 114267-52-6P 114267-53-7P 114267-55-9P

114267-56-0P

RL: PREP (Preparation)

(curing agents for coatings, manuf. of)

IT 919-30-2 2530-83-8 114388-96-4

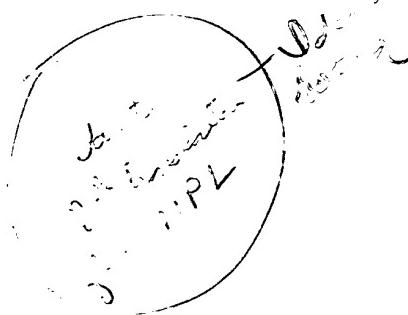
RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
(reaction of, with polyisocyanates)

IT 4035-89-6 114388-97-5 114388-98-6

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
(reaction of, with silanes)

R solvent

=>



does not react w/ NH₃ vs NH_{2R} 12, 13
" " 9 - 2 coating ?

" " 11?

and R. solvent

DERWENT-ACC-NO: 1987-345581

DERWENT-WEEK: 198749

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Urethane! prepolymer used as hardener of paint
compsn. - comprises an amino:silane cpd. and trimer cpd.
obtd. by biuret coupling of di:isocyanate (adduct)

PATENT-ASSIGNEE: NATOCO PAINT KK[NATON]

PRIORITY-DATA: 1986JP-0092966 (April 22, 1986)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | MAIN-IPC | PUB-DATE | LANGUAGE |
|----------------|-------------|--------------------|----------|
| JP 62250021 A | N/A | October 30, 1987 | N/A 008 |
| JP 95084574 B2 | C09D 175/04 | September 13, 1995 | N/A 012 |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO |
|----------------|-----------------|-----------------|
| JP 62250021A | N/A | 1986JP-0092966 |
| April 22, 1986 | | |
| JP 95084574B2 | N/A | 1986JP-0092966 |
| April 22, 1986 | | |
| JP 95084574B2 | Based on | JP 62250021 N/A |

INT-CL (IPC): C08G018/10, C08G018/38, C08G018/65, C08G018/83,
C09D175/04, C09D183/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 62250021A

BASIC-ABSTRACT:

Prepolymer is prep'd. by reacting (A) a cpd. (aminosilane) contg. hydrolysable silyl gp. and active H-contg. gp. per mol with (B) a cpd. (trimer obtd. by biuret coupling diisocyanate or its adduct with polyol) contg. at least 3 isocyanate gps. per mol. and contains at least 2 unreacted isocyanate gps.

USE/ADVANTAGE - The urethane prepolymer is used as a hardener for coating compsns. The coated film is hardened by the reaction of functional gp. contg.

active H with isocyanate gp. prior to the formation of siloxane bond so that the coated film is hardened rapidly to provide its intial strength and resistance to solvent at the initial stage. The presence of the siloxane bond on the surface of coated film prevents the degradation of film by UV ray and maintains its gloss for a long period. When an inorganic substrate is coated with the coating compsn., the coated film is chemically bonded with the substrate to provide high adhesion of the film with the substrate.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: POLYURETHANE PREPOLYMER HARDEN PAINT COMPOSITION COMPRISE
AMINO
ISOCYANATE
SILANE COMPOUND TRIMER COMPOUND OBTAIN BIURET COUPLE DI
ADDUCT

ADDL-INDEXING-TERMS:
ADDUCT

DERWENT-CLASS: A25 A82 G02

CPI-CODES: A05-G01E1; A12-B01K; G02-A02H;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0009 0013 0202 0209 0226 0306 3159 1095 1295 1296 1297
1300 3185
1339 1341 1608 1758 1760 1764 1766 1770 1772 2020 2022 2152 2172 2318
2593 2602
2608 2629 3252 2718 0205 0229 1767 1769 1771 2189 2202 2207
Multipunch Codes: 014 02& 028 032 034 05- 055 056 062 063 117 122 150
152 157
163 169 176 200 207 209 211 212 229 231 239 240 250 27& 28- 316 333 336
344 346
353 355 40- 473 477 50& 516 521 54& 541 548 551 567 597 600 720 724 014
03- 062
063 157 163 209 212 229 24- 250 343 360 724

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1987-147724

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-250021

⑬ Int.Cl.⁴

C 08 G 18/38

識別記号

NDQ

庁内整理番号

7438-4J

⑭ 公開 昭和62年(1987)10月30日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 ウレタンプレポリマー

⑯ 特願 昭61-92966

⑰ 出願 昭61(1986)4月22日

⑱ 発明者 山門 祥彦 名古屋市緑区青山2丁目18

⑲ 出願人 ナトコペイント株式会社 名古屋市瑞穂区二野町8番3号

⑳ 代理人 弁理士 宇佐見 忠男

明細書

1. 発明の名称

ウレタンプレポリマー

2. 特許請求の範囲

一分子内に加水分解可能なシリル基と、活性水素含有基とを有する化合物Aと、一分子内に3個以上のイソシアナート基を有する化合物Bとの反応生成物であって、化合物Bのイソシアナート基の2個以上が未反応で残存していることを特徴とするウレタンプレポリマー

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は特に塗料の硬化剤として有用なウレタンプレポリマーに関するものである。

〔従来の技術〕

従来、ウレタン塗料としては活性水素を有する化合物、通常はポリヒドロキシ化合物とポリイソシアナートとの反応生成物であって、ポリイソシアナートのイソシアナート基の2個以上が未反応

で残存しているウレタンプレポリマーにアミン系触媒やポリオールを混合して硬化させる二液反応型のものが提供されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら上記二液反応型ウレタン塗料は耐光性に劣り、しかもガラスや陶磁器等の無機材料に対する密着性も充分でない。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は上記従来の問題点を解決する手段として、一分子内に加水分解可能なシリル基と、活性水素含有基とを有する化合物Aと、一分子内に2個以上のイソシアナート基を有する化合物Bとの反応生成物であって、化合物Bのイソシアナート基の2個以上が未反応で残存しているウレタンプレポリマーを提供するものである。

本発明に用いる化合物Aは一分子内に加水分解可能なシリル基と、活性水素含有基とを有するものであり加水分解可能なシリル基としてはアルコキシリル基、ハログン化シリル基等が例示される。

(1)

—139—

(2)

アルコキシリル基は下記の構造式を有する。

$$-\text{Si}-\langle \text{OR} \rangle_2$$

式中Rはアルキル基であり加水分解容易な点で
炭素数1～4程度の低級アルキル基が望ましい。
式中nは1～3の整数である。

ハロゲン化シリル基は下記の構造を有する。

-Si-Xn

式中Xはハロゲン元素、即ちCl, Br, IおよびFである。

上記加水分解可能なシリル基はアルカリにより
加水分解されてシラノール基になる。

また活性水素含有基にはカルガキシリル基、水酸基、アミノ基、酰アミド基等の活性水素を含む官能基の他にクリシジル基のような活性水素を潜在的に含む官能基も含まれる。

上記化合物Aを例示すれば、 $N-\beta$ (アミノエチル)アーミノプロピルトリメトキシシラン、 $N-\beta$ (アミノエチル)アーミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $N-\beta$ (アミノエチル)アーミノプロピルトリエトキシシラン、 $N-\beta$ (

(3)

のイソシアナート基を有するものであり、該化合物Bを例示すればパラフェニレンジイソシアナート，2-クロロ-1.4-フェニルジイソシアナート，2.4-トルエンジイソシアナート，2.6-トルエンジイソシアナート，1.4-ナフタレンジイソシアナート，ヘキサメチレンジイソシアナート，4.4-ジフェニルジイソシアナート，4.4'-ジフェニルメタンジイソシアナート，3.3'-ジメチル4.4-ジフェニルジイソシアナート，3.3'-ジメチル4.4'-ジフェニルメタンジイソシアナート，3.3'-ジメトキシ4.4'-ジフェニルジイソシアナート，1-クロロ-2.4-フェニレンジイソシアナート，m-フェニレンジイソシアナート，p-フェニレンジイソシアナート，2.2'，5.5'-テトラメチル4.4'-ビフェニレンジイソシアナート， ω . ω' .m-キシリレンジイソシアナート等のジイソシアナート相互のピュレット結合による三量体、あるいは上記ジイソシアナートのグリセリン、エリスリット、ベンチット等の三価以上の多価アルコール付加物等で

(5)

アミノエチル) ヤーアミノプロピルメチルジエト

キシシラン，アーミノプロビルトリメトキシシラン，アーミノプロビルメチルジメトキシシラン，アーミノプロビルトリエトキシシラン，アーミノプロビルメチルジエトキシシラン等のアミノシラン，アーグリシドキシプロビルトリメトキシシラン，アーグリシドキシプロビルメチルジエトキシシラン等のグリシドキシシラン、あるいはアリルアルコール，2-ヒドロキシエチルアクリレート，2-ヒドロキシエチルメタクリレート2-ヒドロキシプロビルアクリレート，2-ヒドロキシプロビルメタクリレート等の二重結合を有するヒドロキシ化合物にトリメトキシシラン，メチルジメトキシシラン，メチルジエトキシシラントリエトキシシラン，ジメチルジクロルシラン，トリメチルクロルシラン，トリクロルシラン等のトリアルコキシシランまたはトリハロシラン等のシラン化合物を付加させた化合物である。

上記例示は本発明を限定するものではない。

本発明に用いる化合物Bは一分子内に3個以上

(4)

ある。

上記例示は本発明を限定するものではない。

上記化合物Aと化合物Bとを反応させて化合物Bのイソシアナート基の2個以上が未反応で残存しているウレタンプレポリマーを生成するには化合物B 2モルに対して化合物Aを1モル以下混合し、室温あるいは80°C以下程度の加熱によって反応せしめる。上記反応は無溶媒、あるいはトルオール、キシロール、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、セロソルブアセテート、n-ブチルセロソルブ、n-ヘキサン、ミネラルスピリット、ミネラルターベン等の活性水素を有しない溶媒中で反応せしめる。

このようにして得られた本発明のウレタンプレポリマーは一分子中に二個以上のイソシアナート基を有し、ポリエステル、ポリ(オキシプロピレンエーテル)ポリオール、ポリ(オキシエチレン-プロピレンエーテル)ポリオール、アクリルボリオール、水酸基含有ステレンブタジエンゴム、

(6)

水酸基含有アクリロニトリルブタジエンゴム、ヒマシ油誘導体、トール油誘導体等のポリヒドロキシ化合物、カルボキシル基含有アクリル樹脂、カルボキシル基含有ステレンブタジエンゴム、カルボキシル基含有アクリロニトリルブタジエンゴム等のカルボキシル基含有ポリマー、グリジル基含有ポリマー、アミノ基含有ポリマー、第3級アミン含有ポリマー等の活性水素を潜在的もしくは潜在的に有する官能基を含有するポリマーと混合され常温でも速やかに硬化して塗膜を形成する。所望なれば上記混合物には更にアミン等の触媒が添加されてもよい。

〔作用〕

本発明の作用は下記の通りである。

本発明のウレタンプレポリマーと活性水素を有する官能基を含有するポリマーとを混合し塗膜にすると、該塗膜はウレタンプレポリマーのイソシアナート基と、ポリマーの官能基との反応により常温でも速やかに硬化する。塗膜形成過程においてはウレタンプレポリマーに由来する加水分解可

能なシリル基は該シリル基の特性である界面移行性により塗膜界面(表裏面)に配向され、環境に存在する水分によって該シリル基は加水分解されてシラノール基となり、更に該シラノール基相互が結合してシロキサン結合を生成する。更に塗膜裏面、即ち基材との接触面においては基材がシラノール基を含むガラスのような無機質であった場合には塗膜のシラノール基が基材のシラノール基と水素結合および/またはシロキサン結合を形成する。

〔発明の効果〕

したがって本発明においては塗膜はシロキサン結合が生成するに先立ってイソシアナート基と活性水素を有する官能基との反応によって硬化するから、硬化速度が常温でも極めて早く初期の塗膜強度や耐溶剤性等の塗膜物性は良好であり、そして塗膜表面にはシロキサン結合が存在するから塗膜の紫外線劣化が防止され長期にわたって良好な光沢を維持する。また基材が無機質の場合は塗膜と基材との間に化学的結合が生ずるから塗膜の接

(7)

着性は極めて優れたものとなる。

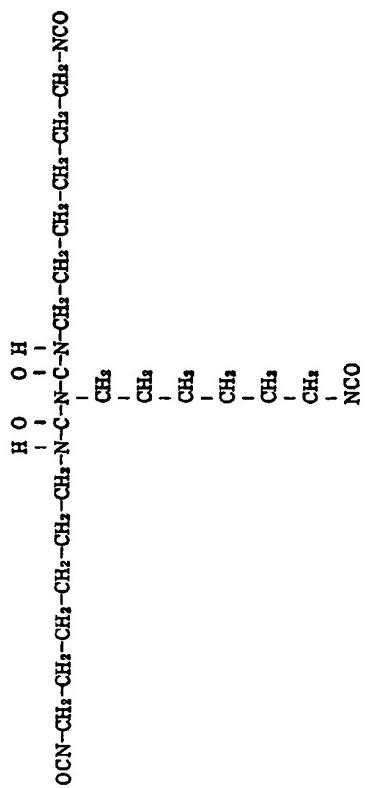
実施例1

化合物Aとして下記の構造を有するアミノプロピルトリエトキシシランを用いる。



化合物Bとして下記の構造を有するヘキサメチレンジイソシアナートのピュレット結合による三量体を用いる。

(8)

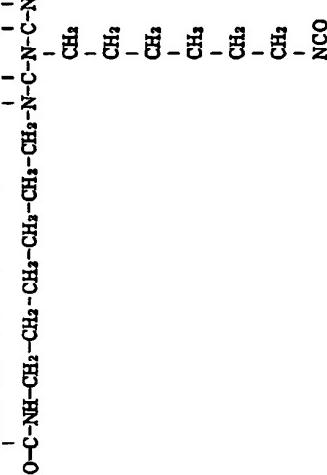


(9)

-141-

(10)

化合物Aと化合物Bとを1:1モル比に混合して攪拌機、温度計、コンデンサーを付したフラスコ内で70℃、30分反応させて下記の構造A、Bの混合物であるウレタンブレポリマー(1)を得た。

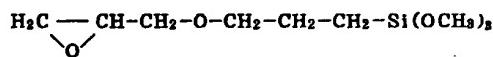


卷八

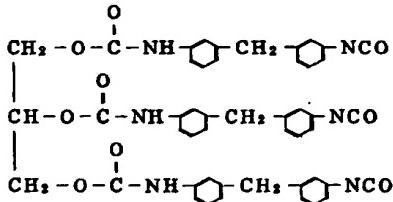
該ウレタンプレポリマー(1)の残存イソシアナート基をジブチルアミン法により定量したところ
1.8重量%であった。

寒施例 2

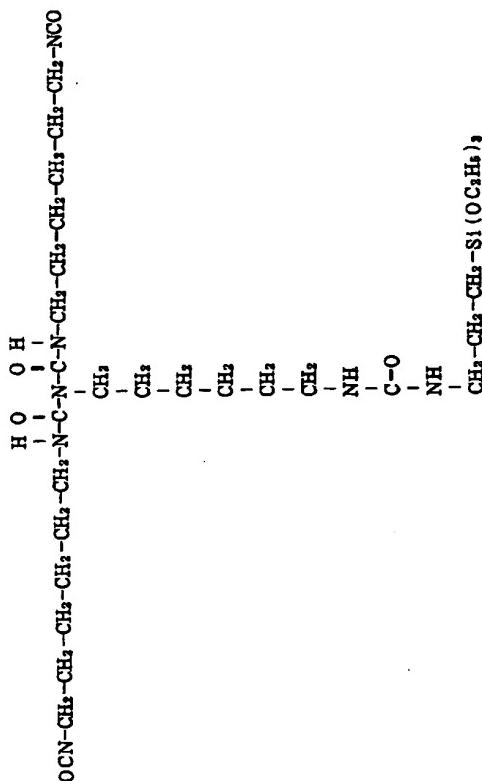
化合物Aとして下記の構造を有するアーグリシドキシプロピルトリメトキシシランを用いる。



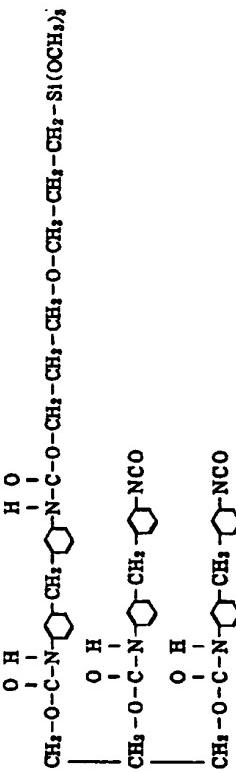
化合物Bとして下記の構造を有する4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートのグリセリン付加物を用いる。



化合物Aと化合物Bとを1:1モル比に混合して実施例1と同様なフラスコ内で75°C, 40分反応させて下記の構造A, Bの混合物であるウレ



卷四 62 23002107



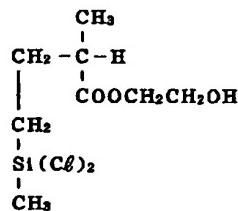
卷八



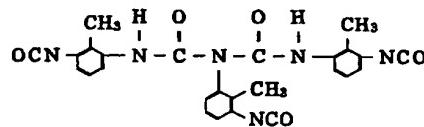
該ウレタンプレポリマー(2)の残存イソシアナート基をジブチルアミン法により定量したところ
7.7重量%であった。

案例 3

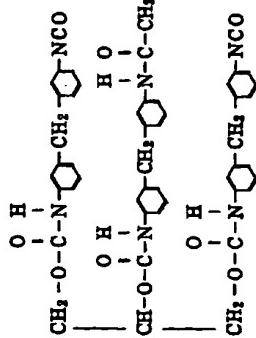
化合物Aとして下記の構造を有するジメチルジクロルシランの2-ヒドロキシエチルメタクリレート付加物を用いる。



化合物Bとして下記の構造を有する2,6-トルエンジイソシアナートのピュレット結合による三量体を用いる。



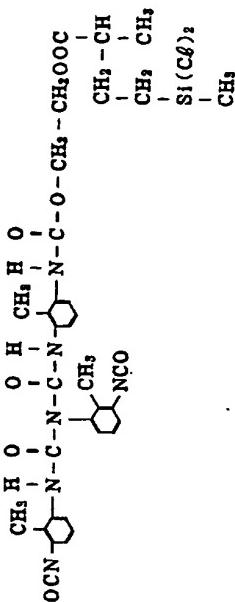
四
類
書



07

—143—

化合物Aと化合物Bとを1:1モル比に混合して実施例1と同様なフラスコ内で70℃, 30分反応させて下記の構造A, Bの混合物であるウレタンプレポリマー(3)を得た。

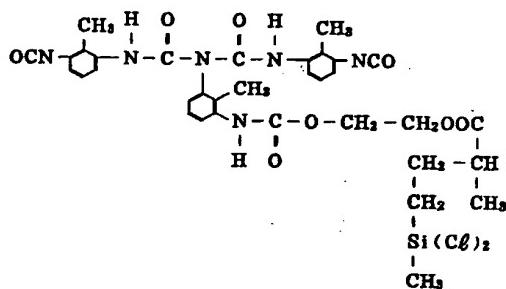


構造A

(1)

(2)

構造B



該ウレタンプレポリマー(3)の残存イソシアネート基をジブチルアミン法により定量したところ1.0.8重量%であった。

実施例4

下記の処方を搅拌機、温度計、コンデンサーを付したフラスコに入れ75℃で15時間搅拌して40重量%のアクリルポリオールを得る。

| | |
|------------------|--------|
| メチルメタクリレート | 200重量部 |
| ローブチルアクリレート | 160 " |
| 2-ヒドロキシエチルアクリレート | 40 " |
| ベンゾイルバーオキシド | 2 " |

(1)

—144—

600重量部

実施例5

ウレタンプレポリマー(1)100重量部と数平均重合度3000のポリ(オキシプロピレンエーテル)ポリオール100重量部とを混合して得られた組成物の塗膜を所定の基板上に4ミルのドクターブレードにより形成し110℃, 2時間のキュアを行ない試料1を作成した。

実施例6

ウレタンプレポリマー(1)IC代えてウレタンプレポリマー(2)を用い実施例5と同様にして試料2を作成した。

実施例7

ウレタンプレポリマー(1)IC代えてウレタンプレポリマー(3)を用い実施例5と同様にして試料3を作成した。

実施例8

ウレタンプレポリマー(1)40重量部と実施例4で作成したアクリルポリオール100重量部とを混合し実施例5と同様にして試料4を作成した。

(2)

実施例 9

ウレタンブレポリマー(1)に代えてウレタンブレポリマー(2)を用い実施例 8 と同様にして試料 5 を作成した。

実施例 10

ウレタンブレポリマー(1)に代えてウレタンブレポリマー(3)を用い実施例 8 と同様にして試料 6 を作成した。

比較例 1

分子量 1000 のポリエステル 1 モルにヘキサメチレンジイソシアート 2.2 モルを混合して実施例 1 と同様なフラスコ内で 75 ℃, 40 分反応させてウレタンブレポリマー(4)を得た。該ウレタンブレポリマー(4)の残存イソシアート基をジプチルアミン法により定量したところ 6.5 重量% であった。

比較例 2

分子量 1000 のポリ(オキシエチレン-プロピレンエーテル)ポリオール 1 モルに 2.4 -トルエンジイソシアート 2.2 モルを混合して比較例

1 と同様にしてウレタンブレポリマー(5)を作成した。該ウレタンブレポリマー(5)の残存イソシアート基は 6.6 重量% であった。

比較例 3

ウレタンブレポリマー(1)に代えてウレタンブレポリマー(4)を用い実施例 5 と同様にして試料 7 を作成した。

比較例 4

ウレタンブレポリマー(1)に代えてウレタンブレポリマー(5)を用い実施例 5 と同様にして試料 8 を作成した。

比較例 5

ウレタンブレポリマー(1)に代えてウレタンブレポリマー(4)を用い実施例 8 と同様にして試料 9 を作成した。

比較例 6

ウレタンブレポリマー(1)に代えてウレタンブレポリマー(5)を用い実施例 8 と同様にして試料 10 を作成した。

上記実施例 5 ~ 10、比較例 3 ~ 6 により作成

四

した試料 1 ~ 10 の塗膜性能を第 1 表に示す。

| 試験項目 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|--------|---|-----|-----|---|-----|-----|---|-----|-----|----|
| 密着性 1 | ○ | ○ | ○ | △ | □ | □ | □ | ○-□ | ○ | □ |
| 密着性 2 | △ | ○ | ○ | ○ | ○-□ | ○-□ | × | × | × | × |
| 可剥性 | ○ | ○-□ | ○-□ | □ | △ | △ | ○ | ○ | □ | □ |
| 耐候性 | ○ | ○-□ | ○-□ | ○ | ○ | ○ | × | × | × | × |
| 耐ガソリン性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | □ | □-△ | ○ | □ |
| 耐薬品性 | □ | ○ | ○ | ○ | ○-□ | ○ | × | × | △-× | △ |

第 1 表

密着性 1 : 熱硬化性アクリル樹脂塗料を 0.8 mm 厚の軟鋼板に 4 ミル厚で塗料し 150 ℃, 30 分間焼付けた塗装板を基材として用い塗膜を 1 mm 間隔で縦横 10 本のクロスカットを行ない、セロテープによる剥離試料を行なった。

密着性 2 : 基材としてガラス板を用いる。

可剥性 : 基材として 0.5 mm 厚のブリキ板を用い所定の径のマンドレル試験を行なう。

耐候性 : 基材としてガラス板を用いウェザオメーターにより 1500 時間の耐候性試験を行なう。

耐ガソリン性 : 基材としてガラス板を用いガソリンに 2 時間没漬した。

耐薬品性 : 基材としてガラス板を用い 0.5 N HCl 水溶液に 5 時間没漬した。

評価方法

密着性 ○: 全く剥離せず

□: 10 % 剥離

△: 20 % 剥離

×: 30 % 以上剥離

可剥性 ○: 径 1 mm で亀裂を生じない。

□: 径 1 mm で亀裂を生ずるが径 2 mm では亀裂を生じない。

△: 径 2 mm で亀裂を生ずるが径 3 mm では亀裂を生じない。

×: 径 3 mm 以上で亀裂を生ずる。

四

四

耐候性 ○：黄変しない。
□：殆んど黄変しない。
△：若干の黄変
×：顕著な黄変

耐ガソリン性 ○：変化なし
□：若干膨潤
△：膨潤
×：膨潤一部溶解

耐薬品性 ○：変化なし
□：若干のふくれ
△：ふくれ
×：剥離

第1表によれば比較試料7, 8, 9, 10はガラス板に対する密着性に劣りかつ耐候性、耐薬品性にも劣るが、本発明の試料1～6はガラス板に対する密着性が良好でありかつ耐候性、耐薬品性に優れ、しかも耐ガソリン性にも優れているので円滑な硬化が行われていることが分る。

特許出願人 ナトコペイント株式会社
代理人 宇佐見忠男 

切